

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 7 2  
Application Number:

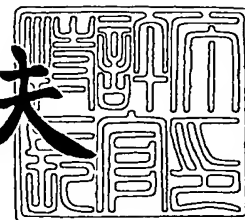
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 6 5 7 2 ]

出      願      人                      ソニー株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0290572104

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 川瀬 賢一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 高田 智雄

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
    内

    【氏名】 宮木 幸夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098785

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 019482

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極およびそれを用いた電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 突起部を有する負極集電体と、

この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化し、かつ、ケイ素（S i）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層と

を備えたことを特徴とする負極。

【請求項 2】 突起部を有する負極集電体と、

この負極集電体に、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成され、かつ、ケイ素（S i）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層と

を備えたことを特徴とする負極。

【請求項 3】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】 前記負極集電体は、基材に粒子状の突起部が形成されたものであることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 5】 前記突起部の平均径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上  $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 記載の負極。

【請求項 6】 前記突起部は、前記負極活物質層と合金化することが可能な元素を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 7】 前記突起部は、銅（C u）、ニッケル（N i）、鉄（F e）、アルミニウム（A l）、インジウム（I n）、コバルト（C o）、マンガン（M n）、亜鉛（Z n）、銀（A g）、スズ（S n）、ゲルマニウム（G e）および鉛（P b）からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 8】 前記負極活物質層は、前記突起部との界面の少なくとも一部において、前記突起部と合金化していることを特徴とする請求項 2 記載の負極。

【請求項 9】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化し、かつ、ケイ素（S i）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを備えたことを特徴とする電池。

【請求項 1 0】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、  
前記負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成され、かつ、ケイ素（S i）の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを備えたことを特徴とする電池。

【請求項 1 1】 前記負極活物質層は、前記負極集電体との界面の少なくとも一部において前記負極集電体と合金化していることを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 2】 前記負極集電体は、基材に粒子状の突起部が形成されたものであることを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 3】 前記突起部の平均径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 2 記載の電池。

【請求項 1 4】 前記突起部は、前記負極活物質層と合金化することが可能な元素を含むことを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 5】 前記突起部は、銅（C u）、ニッケル（N i）、鉄（F e）、アルミニウム（A l）、インジウム（I n）、コバルト（C o）、マンガン（M n）、亜鉛（Z n）、銀（A g）、スズ（S n）、ゲルマニウム（G e）および鉛（P b）からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 6】 前記負極活物質層は、前記突起部との界面の少なくとも一部において、前記突起部と合金化していることを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 7】 前記電解質は、保持体と、溶媒と、電解質塩とを含むことを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 8】 更に、前記正極、負極および電解質を収容するフィルム状の外装部材を備えたことを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【請求項 1 9】 前記正極は、リチウム含有金属複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 0 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、負極集電体と負極活物質層とを有する負極、およびそれを用いた電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、モバイル機器の高性能化および多機能化に伴い、それらの電源である二次電池の高容量化が切望されている。この要求に応える二次電池としてリチウム二次電池がある。しかし、現在におけるリチウム二次電池の代表的な形態である、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用いた場合の電池容量は飽和状態にあり、大幅な高容量化は極めて困難な状況である。そこで、古くから負極に金属リチウム (L i) を用いることが検討されているが、この負極を実用化するには、リチウムの析出溶解効率の向上およびデンドライト状の析出形態の制御などを図る必要がある。

【0 0 0 3】

その一方で、最近、ケイ素 (S i) あるいはスズ (S n) などを用いた高容量の負極の検討が盛んに行われている。しかし、これらの負極は充放電を繰り返すと、負極活物質の激しい膨張および収縮により粉碎して微細化し、集電性が低下したり、表面積の増大に起因して電解液の分解反応が促進され、サイクル特性は極めて劣悪であった。そこで、気相法、液相法あるいは焼結法などにより負極集電体に負極活物質層を形成した負極も検討されている（例えば、特許文献 1，特許文献 2，特許文献 3 参照。）。これによれば、粒子状の負極活物質およびバインダーなどを含むスラリーを塗布した従来の塗布型負極に比べて微細化を抑制することができると共に、負極集電体と負極活物質層とを一体化することができる

ので負極における電子伝導性が極めて良好となり、容量的にもサイクル寿命的にも高性能化が期待されている。また、従来は負極中に存在した導電材、バインダーおよび空隙などを低減または排除することもできるので、本質的に負極を薄膜化することが可能となる。

**【 0 0 0 4 】****【特許文献 1】**

特開平 8 - 5 0 9 2 2 号公報

**【特許文献 2】**

特許第 2 9 4 8 2 0 5 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 1 1 - 1 3 5 1 1 5 号公報

**【 0 0 0 5 】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、気相法、液相法あるいは焼結法により負極集電体に負極活物質層を形成した負極でも、充放電に伴う負極活物質の膨張および収縮により、負極集電体から負極活物質層が脱落または剥離し、サイクル特性が十分とは言えない。

**【 0 0 0 6 】**

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、サイクル特性を向上させることができる負極およびそれを用いた電池を提供することにある。

**【 0 0 0 7 】****【課題を解決するための手段】**

本発明による第 1 の負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化し、かつ、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを備えたものである。

**【 0 0 0 8 】**

本発明による第 2 の負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により

形成され、かつ、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも１種を含む負極活物質層とを備えたものである。

#### 【0009】

本発明による第１の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に設けられ、負極集電体との界面の少なくとも一部において負極集電体と合金化し、かつ、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも１種を含む負極活物質層とを備えたものである。

#### 【0010】

本発明による第２の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、突起部を有する負極集電体と、この負極集電体に、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも１つの方法により形成され、かつ、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも１種を含む負極活物質層とを備えたものである。

#### 【0011】

本発明による第１および第２の負極では、突起部による優れたアンカー効果により、負極集電体と負極活物質層との接着性が向上し、充放電に伴う負極活物質層の膨張および収縮による脱落、剥離および微細化が抑制される。

#### 【0012】

本発明による第１および第２の電池では、本発明の負極を用いているので、負極活物質層の膨張および収縮による脱落、剥離、微細化およびそれに伴う電解質の分解が抑制されることにより、サイクル特性が向上する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0014】

図１は、本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表すものである。この負極１０は、例えば、負極集電体１１と、負極集電体１１の片面あるいは両面に設けられた負極活物質層１２とを有している。負極集電体１１は、基材１１Ａの負極



活物質層 12 が形成される面に粒子状の突起部 11B を有している。この突起部 11B による優れたアンカー効果によって、この負極 10 では、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との接着性が向上されており、充放電に伴う負極活物質層 12 の膨張および収縮による脱落、剥離および微細化が抑制されるようになっている。

#### 【0015】

基材 11A は、ある程度の強度があり、導電率が高い材料により構成されていることが好ましく、例えば、銅 (Cu)、ステンレス、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) およびアルミニウム (Al) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。中でも、負極活物質層 12 と合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。本実施の形態では、後述するように、負極活物質層 12 がケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含んでいるので、基材 11A を構成するのに適した材料としては、例えば、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルが挙げられる。なお、基材 11A は、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活物質層 12 と接する層を負極活物質層 12 と合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。基材 11A の表面は平滑であることが好ましい。

#### 【0016】

突起部 11B は、負極活物質層 12 と合金化することが可能な元素を含むことが好ましい。突起部 11B によって負極集電体 11 と負極活物質層 12 との合金化が促進し接着性がより向上するからである。特に、ケイ素の単体および化合物と合金化し易い元素、例えば、銅、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、スズ (Sn)、ゲルマニウム (Ge) および鉛 (Pb) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含んでいることが好ましい。なお、突起部 11B の構成元素は、基材 11A と同一でも異なってもよい。また、突起部 11B の表面には酸化被膜が設けられていてもよいが、負極活物質層 12 との界面付近では、負極活物質層 12 と合金化することが可能な元素が存在しているこ

とが好ましい。突起部 11B の形状は、球状あるいは角状など、どのような形状でもよいが、平均径は、 $1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下であればより好ましい。平均径が小さすぎると十分なアンカー効果が得られず、大きすぎても負極集電体 11 と負極活物質層 12 との接着性が低下する傾向があるからである。

#### 【0017】

負極活物質層 12 は、例えば、気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により形成されたものであり、負極活物質を含んで構成されている。これにより、充放電に伴う負極活物質層 12 の膨張および収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体 11 と負極活物質層 12 とを一体化することができ、負極 10 における電子伝導性を向上させることができるようになっている。また、従来の塗布型負極と異なり、バインダーおよび空隙などを低減または排除でき、薄膜化することも可能となっている。この負極活物質層 12 は、負極集電体 11 との界面の少なくとも一部において負極集電体 11 と合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体 11 の構成元素が負極活物質層 12 に、または負極活物質の構成元素が負極集電体 11 に、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。特に、上述の理由により、負極集電体 11 の突起部 11B の界面の少なくとも一部において合金化していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層 12 を気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。なお、本明細書では、上述した元素の拡散も合金化の一形態に含める。

#### 【0018】

負極活物質としては、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含んでいる。ケイ素の単体および化合物は、リチウムなどと合金を形成可能であり、かつリチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによって、従来の黒鉛と比較して負極 10 のエネルギー密度を高くすることができるからである。ケイ素の化合物としては、例えば、 $\text{SiB}_4$ 、 $\text{SiB}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{CaSi}_2$

,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{ZnSi}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_v$  ( $0 < v \leq 2$ ) あるいは  $\text{LiSiO}$  が挙げられる。

#### 【0019】

この負極 10 は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0020】

まず、基材 11A として、単層あるいは複数層よりなる金属箔等を用意し、その基材 11A に例えば気相法あるいは液相法により粒子状の突起部 11B を形成し、負極集電体 11 を作製する。または、金属粒子よりなる粉末を基材 11A に塗布したのち焼結させる焼結法により基材 11A に粒子状の突起部 11B を形成し、負極集電体 11 を作製してもよい。なお、金属粒子は、真球形のものに限らず、岩状、ブロック状あるいは他の形状のものでもよい。

#### 【0021】

負極集電体 11 を作製したのち、気相法または液相法により、負極活物質、具体的には、ケイ素の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を負極集電体 11 に堆積させることにより負極活物質層 12 を形成する。また、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体 11 に形成したのち、これを焼結させる焼結法により負極活物質層 12 を形成してもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの 2 つまたは 3 つの方法を組み合わせる負極活物質層 12 を形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも 1 つの方法により負極活物質層 12 を形成することにより、場合によっては、負極集電体 11 との界面の少なくとも一部において負極集電体 11 と合金化した負極活物質層 12 が形成される。なお、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層 12 を後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層 12 は負極集電体 11 との界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があ

るので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

#### 【0022】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

#### 【0023】

この負極10は、例えば、次のような二次電池に用いられる。

#### 【0024】

図2は、その二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装カップ20に收容された上述の負極10と、外装缶30内に收容された正極40とが、セパレータ50を介して積層されたものである。外装カップ20および外装缶30の周縁部は絶縁性のガスケット60を介してかしめることにより密閉されている。外装カップ20および外装缶30は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウムなどの金属によりそれぞれ構成されている。

#### 【0025】

正極40は、例えば、正極集電体41と、正極集電体41に設けられた正極活物質層42とを有している。正極集電体41は、例えば、アルミニウム、ニッケルあるいはステンレスなどにより構成されている。

#### 【0026】

正極活物質層42は、例えば、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電材およびポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、一般式  $Li_x MIO_2$  で表されるリチウム含有金属複合酸化物が好まし

い。リチウム含有金属複合酸化物は、高電圧を発生可能であると共に、高密度であるため、二次電池の更なる高容量化を図ることができるからである。なお、MI は 1 種類以上の遷移金属であり、例えばコバルトおよびニッケルのうちの少なくとも一方が好ましい。x は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲内の値である。このようなリチウム含有金属複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$  あるいは  $\text{LiNiO}_2$  などが挙げられる。

#### 【0027】

なお、正極 40 は、例えば、正極活物質と導電材とバインダーとを混合し、それに N-メチルピロリドンなどの分散媒を添加して正極合剤スラリーを作製したのち、この正極合剤スラリーを金属箔よりなる正極集電体 41 に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層 42 を形成することにより作製することができる。

#### 【0028】

セパレータ 50 は、負極 10 と正極 40 とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ 50 は、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンにより構成されている。

#### 【0029】

セパレータ 50 には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩と含んでおり、必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネート等の有機溶媒が挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0030】

リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  あるいは  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  が挙げられ、これらのいずれか 1 種または 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0031】

この二次電池は、例えば、負極 10、電解液が含浸されたセパレータ 50 および正極 40 を積層して、外装カップ 20 と外装缶 30 との中に入れ、それらをか

しめることにより製造することができる。

#### 【0032】

この二次電池では、充電を行うと、正極40からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極10に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極10からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極40に吸蔵される。その際、負極活物質層12は膨張および収縮するが、負極集電体11に突起部11Bが設けられているので、突起部11Bによる優れたアンカー効果により、負極集電体11と負極活物質層12との接着性が向上されており、負極活物質層12の脱落、剥離、微細化およびそれに伴う電解液の分解が抑制される。

#### 【0033】

なお、本実施の形態に係る負極10は、次のような二次電池に用いてもよい。

#### 【0034】

図3は、その二次電池の構成を表すものである。この二次電池は、負極リード1および正極リード2が取り付けられた電極巻回体3をフィルム状の外装部材4A、4Bの内部に収容したものであり、小型化、軽量化および薄型化が可能となっている。

#### 【0035】

負極リード1および正極リード2は、それぞれ、外装部材4A、4Bの内部から外部に向かい例えば同一方向に導出されている。負極リード1および正極リード2は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

#### 【0036】

外装部材4A、4Bは、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に張り合わせた矩形状のアルミラミネートフィルムにより構成されている。外装部材4A、4Bは、例えば、ポリエチレンフィルム側と電極巻回体3とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。外装部材4A、4Bと負極リード1および正極リード2との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム5が挿入されている。密着フィルム5は、負極リード1および正極リード2に対して密着性

を有する材料、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されている。

#### 【0037】

なお、外装部材 4A, 4B は、上述したアルミラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

#### 【0038】

図 4 は、図 3 に示した電極巻回体 3 の I V-I V 線に沿った断面構造を表すものである。電極巻回体 3 は、上述した負極 10 と、正極 70 とをセパレータ 80 および電解質層 90 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 100 により保護されている。なお、図 4 では、便宜上、負極 10 を簡略化して表している。

#### 【0039】

負極 10 は、負極集電体 11 の片面あるいは両面に負極活物質層 12 が設けられた構造を有しており、正極 70 も、正極集電体 71 の片面あるいは両面に正極活物質層 72 が設けられた構造を有している。正極集電体 71, 正極活物質層 72 およびセパレータ 80 の構成は、それぞれ上述した正極集電体 41, 正極活物質層 42 およびセパレータ 50 と同様である。

#### 【0040】

電解質層 90 は、保持体に電解液を保持させたいわゆるゲル状の電解質により構成されている。ゲル状の電解質は、電池の漏液あるいは高温における膨れを防止することができるので好ましい。電解液（すなわち溶媒および電解質塩）の構成は、図 2 に示したコイン型の二次電池と同様である。

#### 【0041】

保持体は、例えば高分子材料により構成されている。高分子材料としては、例えばブロック共重合体であるポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

#### 【0042】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

#### 【0043】

まず、負極 10 および正極 70 のそれぞれに、保持体に電解液が保持された電解質層 90 を形成する。そののち、負極集電体 11 の端部に負極リード 1 を溶接により取り付けると共に、正極集電体 71 の端部に正極リード 2 を溶接により取り付け。

#### 【0044】

次いで、電解質層 90 が形成された負極 10 と正極 70 とをセパレータ 80 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 100 を接着して電極巻回体 3 を形成する

#### 【0045】

最後に、例えば、外装部材 4A、4B の間に電極巻回体 3 を挟み込み、外装部材 4A、4B の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、負極リード 1 および正極リード 2 と外装部材 4A、4B との間には密着フィルム 5 を挿入する。これにより、図 3 および図 4 に示した二次電池が完成する。

#### 【0046】

この二次電池の作用は、図 2 に示したコイン型の二次電池と同様である。

#### 【0047】

このように本実施の形態では、突起部 11B を有する負極集電体 11 を備えるようにしたので、突起部 11B による優れたアンカー効果により、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との接着性を向上させることができる。その結果、充放電に伴う負極活物質層 12 の膨張および収縮による脱落、剥離、微細化およびそれに伴う電解質の分解を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

#### 【0048】

特に、突起部 11B の平均径を  $1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下とすれば、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との接着性をより向上させることができ、その結果、サイクル特性をより向上させることができる。

#### 【0049】

また、突起部 11B に負極活物質層 12 と合金化することが可能な元素を含むようにすれば、突起部 11B によって負極集電体 11 と負極活物質層 12 との合



金化を促進させることができる。よって、この場合においても負極集電体 1 1 と負極活物質層 1 2 との接着性をより向上させることができ、その結果、サイクル特性をより向上させることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

##### 【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

#### 【 0 0 5 1 】

(実施例 1 - 1, 1 - 2)

まず、厚みが  $25\ \mu\text{m}$ 、算術平均粗さ  $R_a$  が  $0.2\ \mu\text{m}$  の銅箔よりなる基材 1 1 A 上に電解析出法により銅よりなる粒子状の突起部 1 1 B 形成し、負極集電体 1 1 を作製した。次いで、作製した負極集電体 1 1 上に負極活物質層 1 2 を形成し、負極 1 0 を作製した。その際、実施例 1 - 1 では、電子ビーム蒸着法により非晶質ケイ素よりなる厚み  $5\ \mu\text{m}$  の負極活物質層 1 2 を形成した。一方、実施例 1 - 2 では、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の結晶ケイ素粉末とポリフッ化ビニリデンとを 9 0 : 1 0 の質量比で混合したものに、N-メチルピロリドンを追加して負極合剤スラリーを作製し、この負極合剤スラリーを負極集電体 1 1 に塗布して乾燥させ加圧したのち、アルゴン ( $A_r$ ) 雰囲気下において  $400^\circ\text{C}$  で 2 4 時間熱処理して焼結させることにより負極活物質層 1 2 を形成した。得られた負極 1 0 を X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法), A E S (Auger Electron Spectroscopy; オージェ電子分光法), E D X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; エネルギー分散型 X線検出器) および T E M (Transmission Electron Microscope; 透過型電子顕微鏡) により分析したところ、負極活物質層 1 2 が、突起部 1 1 B との界面の少なくとも一部において負極集電体 1 1 と合金化していることが確認された。また、突起部 1 1 B の平均径を S E M (Scanning Electron Microscope; 走査型電子顕微鏡) で実測したところ  $3\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【 0 0 5 2 】

次いで、作製した実施例 1 - 1, 1 - 2 の負極 1 0 を用いて、図 2 に示したコイン型の二次電池を作製した。正極 4 0 は、正極活物質である平均粒径  $5\ \mu\text{m}$  の

コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) の粉末と、導電材であるカーボンブラックと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、コバルト酸リチウム：カーボンブラック：ポリフッ化ビニリデン＝92：3：5の質量比で混合し、これを分散媒であるN-メチルピロリドンへ投入して正極合剤スラリーとしたのち、厚み  $30\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウムよりなる正極集電体 41 に塗布して乾燥させ加圧して正極活物質層 42 を形成することにより作製した。電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 1：1 の質量比で混合した溶媒に、リチウム塩である  $\text{LiPF}_6$  を  $1.0\text{ mol/dm}^3$  となるように溶解させたものを用いた。セパレータ 50 にはポリプロピレン製フィルムを用いた。

#### 【0053】

作製した実施例 1-1, 1-2 の二次電池について、 $25^\circ\text{C}$  の条件下で充放電試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。その際、充電は、 $1\text{ mA/cm}^2$  の定電流密度で電池電圧が  $4.2\text{ V}$  に達するまで行ったのち、 $4.2\text{ V}$  の定電圧で電流密度が  $0.02\text{ mA/cm}^2$  に達するまで行い、放電は、 $1\text{ mA/cm}^2$  の定電流密度で電池電圧が  $2.5\text{ V}$  に達するまで行った。なお、充電を行う際には、予め実測および計算により求めた負極 10 および正極 40 の充放電容量に基づいて初回の充電での負極利用率を 90% と設定し、金属リチウムが析出しないようにした。30 サイクル目の容量維持率は、初回放電容量に対する 30 サイクル目の放電容量の比率、すなわち (30 サイクル目の放電容量) / (初回放電容量)  $\times 100$  として算出した。得られた結果を表 1 に示す。

#### 【0054】

【表 1】

	負極集電体					負極活物質層 の形成方法	容量 維持率 (%)
	基材		突起部				
	材料	Ra ( $\mu$ m )	材料	平均径 ( $\mu$ m )	形成方法		
実施例 1-1	Cu	0.2	Cu	3	電解析出	蒸着	92
実施例 1-2	Cu	0.2	Cu	3	電解析出	焼結	88
比較例 1-1	Cu	0.2	—	0	—	蒸着	39
比較例 1-2	Cu	0.2	—	0	—	焼結	31
比較例 1-3	Cu	0.2	—	0	—	塗布	22
比較例 1-4	Cu	0.2	Cu	3	電解析出	塗布	20

## 【 0 0 5 5 】

実施例 1-1, 1-2 に対する比較例 1-1, 1-2 として、実施例 1-1, 1-2 と同一の基材を負極集電体として用いたことを除き、他は実施例 1-1, 1-2 と同様にして負極 10 を作製した。また、実施例 1-1, 1-2 に対する比較例 1-3, 1-4 として、負極集電体に負極活物質層を塗布することにより形成し、負極を作製した。その際、負極活物質層は、平均粒径 1  $\mu$  m の結晶ケイ素粉末とポリフッ化ビニリデンとを 90 : 10 の質量比で混合したものに、N-メチルピロリドンを添加して負極合剤スラリーを作製し、この負極合剤スラリーを負極集電体に塗布して乾燥させ加圧することにより形成した。なお、比較例 1-3 では、実施例 1-1, 1-2 と同一の基材を負極集電体として用い、比較例 1-4 では実施例 1-1, 1-2 と同一の負極集電体を用いた。

## 【 0 0 5 6 】

更に、比較例 1-1 ~ 1-4 の負極を用いて、実施例 1-1, 1-2 と同様にして二次電池を作製した。比較例 1-1 ~ 1-4 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、充放電試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果も表 1 に合わせて示す。

## 【0057】

表1から分かるように、負極集電体11に突起部11Bを有する実施例1-1, 1-2によれば、突起部がない比較例1-1, 1-2よりも高い容量維持率が得られた。これに対して、負極活物質層を塗布により形成した比較例1-3, 1-4では、突起部がない比較例1-3の方が、突起部を有する比較例1-4よりも高い容量維持率が得られた。すなわち、負極活物質層12を気相法または焼結法により形成する場合において、負極集電体11に突起部11Bを設けるようにすれば、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

## 【0058】

(実施例2)

厚みが20  $\mu\text{m}$ 、算術平均粗さRaが0.05  $\mu\text{m}$ のニッケル箔よりなる基材11Aを用いたことを除き、他は実施例1-1と同様にして負極10を作製した。実施例2の負極10についても、実施例1-1と同様にしてXPS, AES, EDXおよびTEMにより分析したところ、負極活物質層12が、突起部11Bとの界面の少なくとも一部において負極集電体11と合金化していることが確認された。また、突起部11Bの平均径をSEMで実測したところ実施例1-1, 1-2と同様に3  $\mu\text{m}$ であった。また、実施例2に対する比較例2として、実施例2と同一の基材を負極集電体として用いたことを除き、他は実施例2と同様にして負極を作製した。更に、実施例2および比較例2の負極を用いて、実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。実施例2および比較例2の二次電池についても、実施例1-1と同様にして、充放電試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を実施例1-1および比較例1-1の結果と共に表2に示す。

## 【0059】

【表 2】

	負極集電体					負極活物質層 の形成方法	容量 維持率 (%)
	基材		突起部				
	材料	Ra (μ m)	材料	平均径 (μ m)	形成方法		
実施例 1-1	Cu	0.2	Cu	3	電解析出	蒸着	92
実施例 2	Ni	0.05	Cu	3	電解析出	蒸着	89
比較例 1-1	Cu	0.2	—	0	—	蒸着	39
比較例 2	Ni	0.05	—	0	—	蒸着	28

## 【0060】

表 2 から分かるように、実施例 2 によれば、実施例 1-1 と同様に対応する比較例 2 よりも高い容量維持率が得られた。すなわち、基材 11A と突起部 11B との構成材料が異なっているにもかかわらず、サイクル特性を向上させることができることが分かった。

## 【0061】

(実施例 3-1 ~ 3-7)

実施例 1-1 と同一の銅箔よりなる基材 11A に、銅粒子よりなる粉末とポリフッ化ビニリデンと N-メチルピロリドンとを混合した負極合剤スラリーを塗布して乾燥させ加圧したのち、アルゴン雰囲気下において焼結させることにより負極集電体 11 を作製したことを除き、他は実施例 1-1 と同様にして負極 10 を作製した。実施例 3-1 ~ 3-7 の負極 10 についても、実施例 1-1 と同様にして XPS, AES, EDX および TEM により分析したところ、負極活物質層 12 が、負極集電体 11 の突起部 11B との界面の少なくとも一部において負極集電体 11 と合金化していることが確認された。また、SEM により突起部 11B の平均径を実測したところ、用いた銅粒子の平均粒径とほぼ同一であった。表 3 に実施例 3-1 ~ 3-7 の突起部 11B の平均径を示す。更に、作製した実施

例 3-1 ~ 3-7 の負極 10 を用いて、実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。実施例 3-1 ~ 3-7 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、充放電試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表 3 に示す。

【0062】

【表 3】

	負極集電体					負極活物質層 の形成方法	容量 維持率 (%)
	基材		突起部				
	材料	Ra (μ m)	材料	平均径 (μ m)	形成方法		
実施例 3-1	Cu	0.2	Cu	0.5	焼結	蒸着	71
実施例 3-2	Cu	0.2	Cu	1	焼結	蒸着	83
実施例 3-3	Cu	0.2	Cu	3	焼結	蒸着	90
実施例 3-4	Cu	0.2	Cu	5	焼結	蒸着	93
実施例 3-5	Cu	0.2	Cu	10	焼結	蒸着	83
実施例 3-6	Cu	0.2	Cu	20	焼結	蒸着	78
実施例 3-7	Cu	0.2	Cu	30	焼結	蒸着	69

【0063】

表 3 から分かるように、容量維持率は、突起部 11B の平均径が大きくなるほど増加し、極大値を示した後低下する傾向が見られた。すなわち、サイクル特性をより向上させるには、突起部 11B の平均径は  $1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下であればより好ましいことが分かった。

【0064】

(実施例 4-1 ~ 4-4)

実施例 4-1, 4-2 として、厚みが  $30\mu\text{m}$ 、算術平均粗さ Ra が  $0.05\mu\text{m}$  のチタン箔よりなる基材 11A を用いる共に、チタン粒子よりなる粉末を用

いたことを除き、他は実施例 3-1 と同様にして負極集電体 11 を作製し、この負極集電体 11 上に、実施例 1-2 と同様にして焼結法により負極活物質層 12 を形成し、負極 10 を作製した。また、実施例 4-3, 4-4 として、実施例 4-1, 4-2 の負極集電体に、更に、真空蒸着法により種々の大きさの銅粒子を堆積させ、厚み  $1\ \mu\text{m}$  の層を形成して負極集電体 11 を作製したのち、この負極集電体 11 上に、実施例 1-2 と同様にして負極活物質層 12 を形成し、負極 10 を作製した。実施例 4-1 ~ 4-4 の負極 10 についても、実施例 1-1 と同様にして XPS, AES, EDX および TEM により分析したところ、負極活物質層 12 が突起部 11B との界面の少なくとも一部において負極集電体 11 と合金化していることが確認され、その合金化の度合いは、実施例 4-1, 4-2 に比べて実施例 4-3, 4-4 の方が大きかった。また、実施例 4-1, 4-2 の負極 10 について、SEM により突起部 11B の平均径を実測したところ、用いたチタン粒子の平均粒径とほぼ同一であった。表 4 に実施例 4-1, 4-2 の突起部 11B の平均径および実施例 4-3, 4-4 で用いたチタン粉末の平均粒径を示す。更に、作製した実施例 4-1 ~ 4-4 の負極 10 を用いて、実施例 1-1 と同様にして二次電池を作製した。実施例 4-1 ~ 4-4 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして、充放電試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。その結果を表 4 に示す。

【0065】

【表 4】

	負極集電体					負極活物質層 の形成方法	容量 維持率 (%)
	基材		突起部				
	材料	Ra (μ m)	材料	平均径 (μ m)	形成方法		
実施例 4-1	Ti	0.05	Ti	1	焼結	焼結	69
実施例 4-2	Ti	0.05	Ti	5	焼結	焼結	74
実施例 4-3	Ti	0.05	Ti + Cu	1 <sup>*</sup>	焼結 + 蒸着	焼結	77
実施例 4-4	Ti	0.05	Ti + Cu	5 <sup>*</sup>	焼結 + 蒸着	焼結	83

\* チタン粉末の平均粒径を表す。

## 【0066】

表 4 から分かるように、実施例 4-1、4-2 に比べて実施例 4-3、4-4 の方が、容量維持率が高かった。これは、本実施例の実験条件では、ケイ素はチタンよりも銅と合金化し易く、その結果、上述したように、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との合金化が実施例 4-1、4-2 に比べて実施例 4-3、4-4 の方が進行したからと考えられる。すなわち、突起部 11B に負極活物質層 12 と合金化し易い元素を含むようにすれば、負極集電体 11 と負極活物質層 12 との合金化を進行させることができ、それにより、優れたサイクル特性を得ることができることが分かった。

## 【0067】

なお、上記実施例では、基材 11A および突起部 11B の構成材料について具体的に例を挙げて説明したが、他の材料を用いても同様の結果を得ることができる。また、負極活物質層 12 を、蒸着法以外の気相法、または他の焼結法、更には、液相法により形成しても、同様の結果を得ることができる。

## 【0068】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実



施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、液状の電解質である電解液、またはいわゆるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

#### 【 0 0 6 9 】

なお、固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。この場合、高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを用いることができる。

#### 【 0 0 7 0 】

また、上記実施の形態および実施例では、負極集電体 1 1 に負極活物質層 1 2 を形成するようにしたが、負極集電体と負極活物質層との間に、他の層を形成するようにしてもよい。

#### 【 0 0 7 1 】

更に、上記実施の形態および実施例では、コイン型または巻回ラミネート型の二次電池について説明したが、本発明は、円筒型、角型、ボタン型、薄型、大型、積層ラミネート型の二次電池についても同様に適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

#### 【 0 0 7 2 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 8 のいずれか 1 項に記載の負極、または、請求項 9 ないし請求項 1 9 のいずれか 1 項に記載の電池によれば、突起部を有する負極集電体を備えるようにしたので、突起部による優れたアンカー効果

により、負極集電体と負極活物質層との接着性を向上させることができる。その結果、充放電に伴う負極活物質層の膨張および収縮による脱落、剥離、微細化およびそれに伴う電解質の分解を抑制することができ、サイクル特性を向上させることができる。

#### 【0 0 7 3】

特に、請求項 5 記載の負極または請求項 1 3 記載の電池によれば、突起部の平均径を  $1\ \mu\text{m}$  以上  $20\ \mu\text{m}$  以下とするようにしたので、負極集電体と負極活物質層との接着性をより向上させることができ、その結果、サイクル特性をより向上させることができる。

#### 【0 0 7 4】

また、請求項 6 記載の負極または請求項 1 4 記載の電池によれば、突起部に負極活物質層と合金化することが可能な元素を含むようにしたので、突起部によって負極集電体と負極活物質層との合金化を促進させ接着性をより向上させることができる。その結果、サイクル特性をより向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の一実施の形態に係る負極の構成を表す断面図である。

##### 【図 2】

図 1 に示した負極を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

##### 【図 3】

図 1 に示した負極を用いた他の二次電池の構成を表す分解斜視図である。

##### 【図 4】

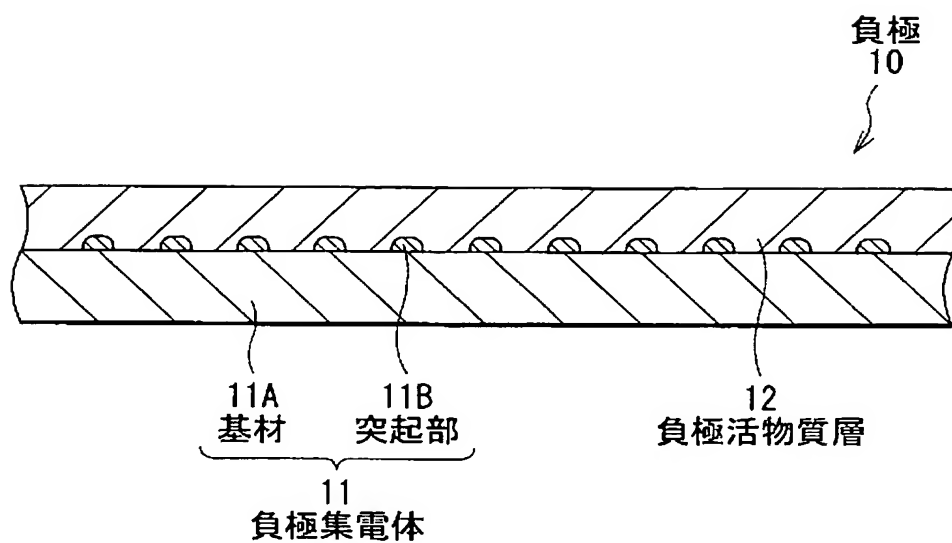
図 3 に示した電極巻回体の I V - I V 線に沿った構成を表す断面図である。

#### 【符号の説明】

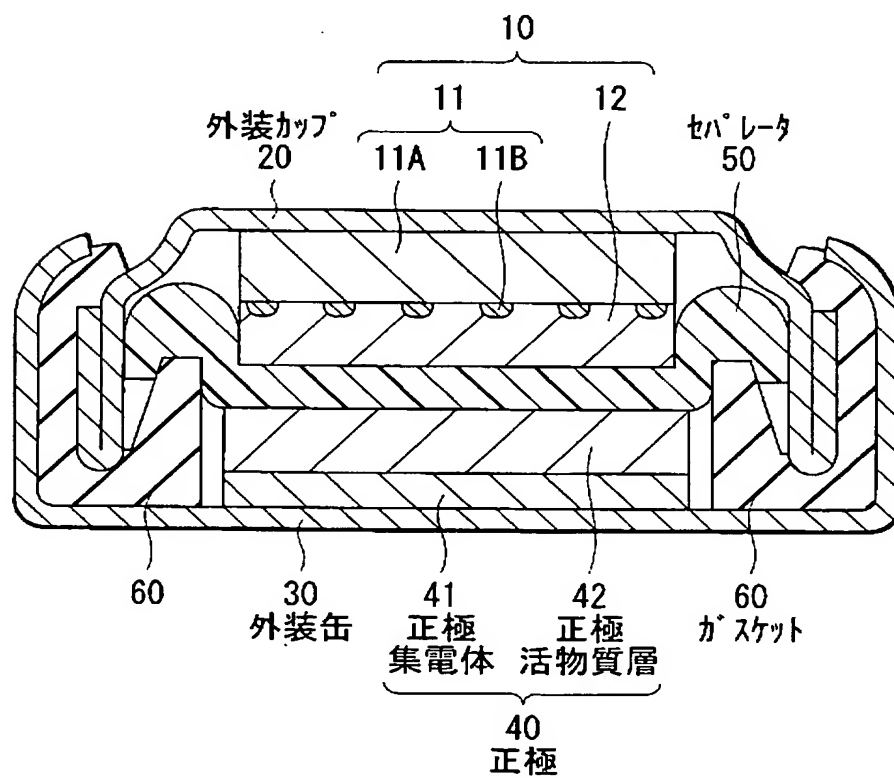
1…負極リード、2…正極リード、3…電極巻回体、4 A, 4 B…外装部材、5…密着フィルム、10…負極、11…負極集電体、11 A…基材、11 B…突起部、12…負極活物質層、20…外装カップ、30…外装缶、40, 70…正極、41, 71…正極集電体、42, 72…正極活物質層、50, 80…セパレータ、60…ガスケット、90…電解質層、100…保護テープ

【書類名】 図面

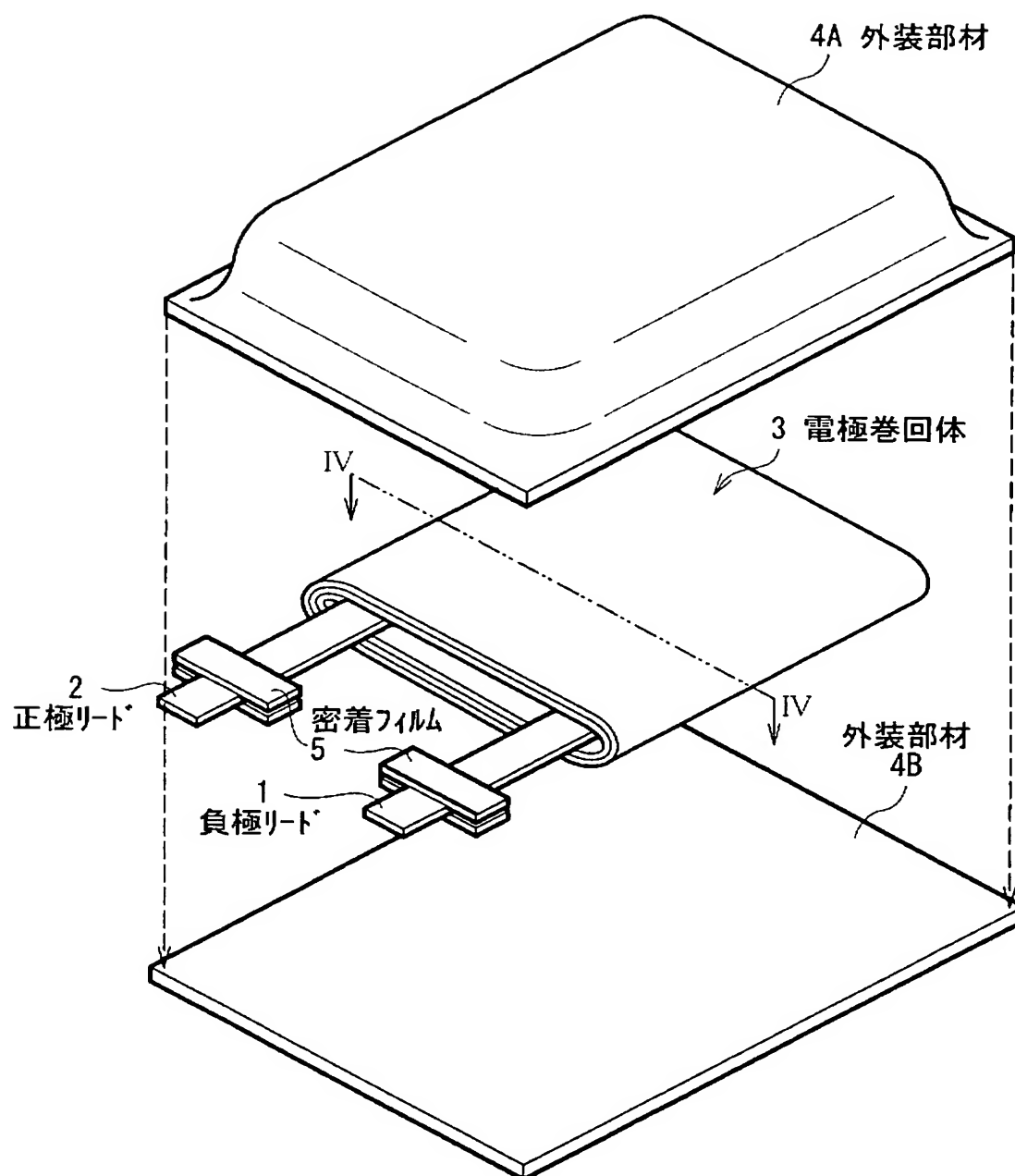
【図 1】



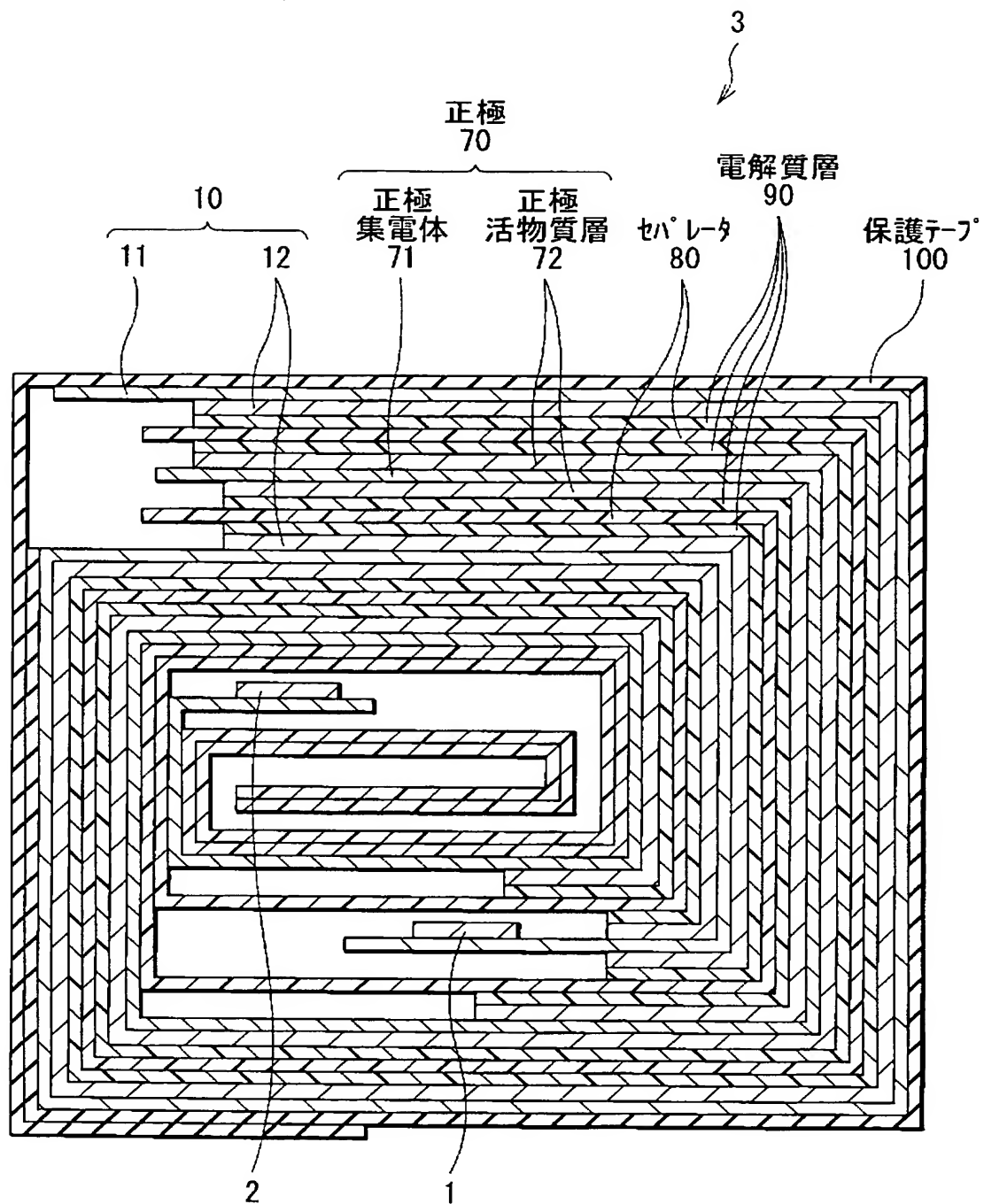
【図 2】



【図3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 負極集電体 1 1 と、S i あるいはこれらの合金を含む負極活物質層 1 2 とを有している。負極集電体 1 1 は、基材 1 1 A の負極活物質層 1 2 が形成される面に粒子状の突起部 1 1 B を有している。負極活物質層 1 2 は、気相法、液相法または焼結法で形成され、負極集電体 1 1 との界面の少なくとも一部において負極集電体 1 1 と合金化している。突起部 1 1 B による優れたアンカー効果により、負極集電体 1 1 と負極活物質層 1 2 との接着性が向上し、充放電に伴う負極活物質層 1 2 の膨張・収縮による脱落、剥離、微細化およびそれに伴う電解質の分解が抑制される。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社